

02910.000097

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

International Application of:

ATSUSHI ISHII ET AL.

Application No.: 10/681,272

Filed: October 9, 2003

For: YELLOW TONER

)
:
Examiner: Not Yet Assigned
)
:
Group Art Unit: Not yet assigned
)
:
)
:
)
:
)
December 18, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

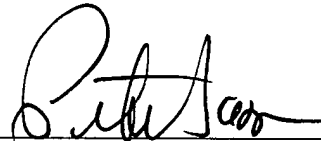
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are
certified copies of the following foreign applications:

2002-297410, filed October 10, 2002; and

2002-314438, filed October 30, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 24907

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 396001v1

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: **October 30, 2002**

Application Number: **JP 2002-315438**

Applicant(s): **CANON KABUSHIKI KAISHA**

Dated this 28th day of October 2003

**Commissioner,
Japan Patent Office**

Yasuo IMAI (Seal)

Certificate Issuance No. 2003-3088832

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日
Date of Application:

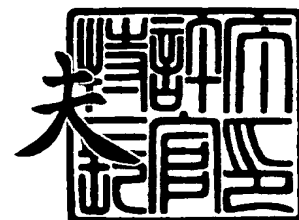
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 4 3 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 5 4 3 8]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4828003

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08
G03G 9/09
G03G 13/08

【発明の名称】 トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

【請求項の数】 29

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 石井 篤史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 松永 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 上滝 隆晃

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

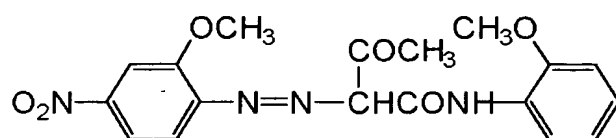
【発明の名称】 トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂、ワックス及び下記式 (1) で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有するイエロートナーにおいて、

前記トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が +80 である場合の a^* の値が -5 乃至 +12 の範囲にあることを特徴とするトナー。

【化 1】



【請求項 2】 前記トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が +80 である場合の a^* の値が -3 乃至 +8 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 前記トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が +80 である場合の a^* の値が 0 乃至 +6 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記トナーの結着樹脂が、少なくとも線状ポリエステル又はビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれか一方を主成分として含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】 前記トナーの結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 3000 乃至 15000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は 2 乃至 100 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 前記トナーの結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5000 乃至 12000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n)

）の比 (M_w/M_n) は 3 乃至 50 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 前記トナーの結着樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 7000 乃至 10000 の領域にピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は 5 乃至 30 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 前記トナーの結着樹脂が、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 30 質量%以下含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 前記トナーの結着樹脂が、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 5 乃至 25 質量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 前記トナーの結着樹脂が、テトラヒドロフラン (THF) 不溶分を全樹脂成分基準で 10 乃至 20 質量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】 前記ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) により測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 65 乃至 120℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 前記ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) により測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 70 乃至 110℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 前記ワックスが、示差走査熱量計 (DSC) により測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 75 乃至 100℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピーク又はショルダーを有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 前記トナーが、温度 120℃において 4.9 N (500 g

) の荷重を加えた際に 70% 以上の変形量を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 15】 前記トナーが、温度 120℃において 4.9 N (500 g) の荷重を加えた際に 72 乃至 85% の変形量を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】 前記トナーが、温度 120℃において 4.9 N (500 g) の荷重を加えた際に 75 乃至 80% の変形量を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 前記トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料は、少なくとも水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対して 5 乃至 500 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、顔料の体積平均粒子径が 100 nm 乃至 300 nm であり、粒子径が 300 nm 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0.1 乃至 20 体積%であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 前記トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料は、少なくとも水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対して 10 乃至 300 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、顔料の体積平均粒子径が 120 nm 乃至 250 nm であり、粒子径が 300 nm 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0.2 乃至 15 体積%以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 前記トナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料は、少なくとも水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対して 50 乃至 200 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、顔料の体積平均粒子径が 150 nm 乃至 250 nm であり、粒子径が 300 nm 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0.5 乃至 10 体積%以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】 前記水溶性樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 2000 乃至 5000 の領域にピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 19 のいずれかに記

載のトナー。

【請求項 2 1】 前記水溶性樹脂が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5 0 0 0 乃至 2 0 0 0 0 の領域にピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 1 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 2】 前記樹脂エマルジョンが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 3 0 0 0 乃至 1 0 0 万の領域にピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 2 1 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 3】 前記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量 5 0 0 0 乃至 1 0 万の領域にピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 2 1 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 4】 前記樹脂エマルジョンの体積平均粒子径が 5 0 nm 乃至 5 0 0 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 5】 前記樹脂エマルジョンの体積平均粒子径が 1 0 0 nm 乃至 3 0 0 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 2 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 6】 前記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンが、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 3 0℃ 乃至 1 0 0℃ の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有することを特徴とする請求項 1 乃至 2 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 7】 前記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンが、示差走査熱量計（DSC）により測定される昇温時の DSC 曲線において、温度 5 0℃ 乃至 8 0℃ の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有することを特徴とする請求項 1 乃至 2 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 2 8】 像担持体に第一の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第一のトナーで第一の静電荷像を現像して第一のトナー画像を像担持体上に

形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第一のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第二の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー以外の第二のトナーで第二の静電荷像を現像して第二のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第二のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第三の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー及び前記第二のトナー以外の第三のトナーで第三の静電荷像を現像して第三のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第三のトナー画像を転写材に転写し、

像担持体に第四の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー、前記第二のトナー及び前記第三のトナー以外の第四のトナーで第四の静電荷像を現像して第四のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第四のトナー画像を転写材に転写し、

転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成する画像形成方法において、

前記イエロートナーには、請求項 1 乃至 27 のいずれかに記載のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 29】 静電荷像を担持するための像担持体と、この像担持体にトナーを供給して像担持体が担持する静電荷像を現像する現像手段とを一体的に有し、かつ前記像担持体に静電荷像を形成し、この静電荷像を前記現像手段によって現像する画像形成装置の本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、

前記トナーは、請求項 1 乃至 27 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法において形成される静電荷像の現像に用いるトナー及び該トナーを使用するフルカラー画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フルカラー複写機においては、四つの像担持体と無端形状の中間転写体を有し、各像担持体上にそれぞれ静電荷像を形成し、形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い、減色混合作用を利用して各色のトナーを重ね合わせることで現像し、現像により形成された各色のトナー画像をOHPシートや普通紙等の転写材上に最終的に重ね合わせて転写し、転写材上に重ね合わせたトナー画像を転写材に定着させることで所望のカラー画像を形成している。

【0003】

このためカラートナーでは、混色した際に上部のトナー層が下部のトナー層の色を妨げない透明性を有することが必要である。さらに、トナーの透明性が悪い場合には、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）用のシートに画像を形成しこの画像をOHPで投影したときの投影画像の色度に変化し、目的の色彩を得られなくなる。特に黄色については、その色相角の変化に対する人間の感度が高く、透過光の色度変化が感じられやすい。

【0004】

トナーの透明性が良好であるためには、トナー中での顔料の平均粒子径が小さいことが必要である。顔料の平均粒子径が大きい場合、得られるカラー画像の光透過性が悪いため、紙上における色度とOHP投影像の色度とが相違し好ましくない。また、透明性が悪いためカラー画像を形成した際に他のトナーの色を妨げ、目的の色彩を得ることが困難となる。特に、モノアゾ系のイエロー顔料（後述の式（1））は、反射色の色彩や着色力に優れておりカラートナーに利用することが望まれるが、合成後に乾燥や加熱した際に一次粒子が凝集しやすく、透明性

に問題が生じやすい。この考えに基づいて、例えば顔料を乾燥させずに水を含んだペースト状態で使用して凝集を防止する方法や、顔料をカップリング反応により合成する際に、極性基を導入した異種の原料を少量混合することで顔料の透明性を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献1及び2を参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開平8-234489公報

【特許文献2】

特開2000-63694公報

【0006】

しかしながら、本発明者等の検討では、ペースト状態の顔料を使用しただけでは顔料の凝集を完全に防ぐことはできず、また極性基を導入した異種の原料を混合する方法では、分散は改良されるが、顔料自体の色味が変化してしまうため問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の上記技術における問題点を解決し、OHPでの透明性が良好であり、着色力及び耐光性が良好であり、かつ色再現範囲が広いイエロートナー、このイエロートナーを用いる画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

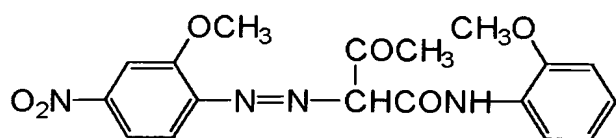
本発明は、結着樹脂、ワックス及び下記式(1)で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有するイエロートナーにおいて、

前記トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が+80となる場合に、 a^* の値が-5乃至+12の範囲にあることを特徴とするトナーに関する。

【0009】

【化 2】

(式 1)



【0010】

さらに本発明は、像担持体に第一の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される第一のトナーで第一の静電荷像を現像して第一のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第一のトナー画像を転写材に転写し、像担持体に第二の静電荷像に担持させ、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー以外の第二のトナーで第二の静電荷像を現像して第二のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第二のトナー画像を転写材に転写し、像担持体に第三の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー及び前記第二のトナー以外の第三のトナーで第三の静電荷像を現像して第三のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第三のトナー画像を転写材に転写し、像担持体に第四の静電荷像を形成し、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択される、前記第一のトナー、前記第二のトナー及び前記第三のトナー以外の第四のトナーで第四の静電荷像を現像して第四のトナー画像を像担持体上に形成し、中間転写体を介して又は介さずに前記第四のトナー画像を転写材に転写し、転写材上のシアントナー画像、マゼンタトナー画像、イエロートナー画像及びブラックトナー画像を加熱定着することにより、転写材にフルカラー画像を形成する画像形成方法において、イエロートナーには、前述した本発明のトナーを用いる画像形成方法に関する。

【0011】

本発明は、静電荷像を担持するための像担持体と、この像担持体にトナーを供

給して像担持体が担持する静電荷像を現像する現像手段とを一体的に有し、かつ像担持体に静電荷像を形成し、この静電荷像を現像手段によって現像する画像形成装置の本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、トナーには、前述した本発明のトナーを用いるプロセスカートリッジに関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、着色剤として特定のモノアゾ系黄色顔料を含有し、透過色の色味がある特定の範囲にある透明性に優れた定着画像が得られるトナーである。

【0013】

本発明のトナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が+80である場合の a^* の値が-5乃至+12の範囲にあることが好ましいが、より好ましくは-3乃至8の範囲にある場合であり、さらに好ましくは0乃至6の範囲にある場合である。 a^* の値が-5未満や+12超である場合、視覚的に黄色と感じられず好ましくない。

【0014】

本発明のトナーにおいて、ハイブリッド樹脂とは、ポリエステルユニットと、(メタ)アクリル酸エステルของ如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニット、或いは、(メタ)アクリル酸の如きカルボン酸基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとが、エステル交換反応、或いは縮合重合反応によってグラフト体を形成した樹脂組成物を示す。

【0015】

本発明のトナーの結着樹脂は、少なくとも線状ポリエステル樹脂又はビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれか一方を主成分として含有するものである。もし、線状ポリエステル樹脂又はハイブリッド樹脂を主成分として含有しない場合には、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【0016】

本発明のトナーの結着樹脂は、GPC測定によるクロマトグラムにおいて、分

子量 3000 乃至 15000 の領域にピークを有し、 M_w/M_n が 2 乃至 100 となるものであるが、好ましくは分子量 5000 乃至 12000 の領域にピークを有し、 M_w/M_n が 3 乃至 50 となる場合であり、より好ましくは分子量 7000 乃至 10000 の領域にピークを有し、 M_w/M_n が 5 乃至 30 となる場合である。もし、分子量 3000 乃至 15000 の領域にピークを有さず、 M_w/M_n が 2 未満、100 超となる場合には、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【0017】

本発明のトナーの結着樹脂は、THF 不溶分を全樹脂成分基準で 30 質量%以下含有するものであるが、好ましくは THF 不溶分を全樹脂成分基準で 5 乃至 25 質量%含有する場合であり、より好ましくは THF 不溶分を全樹脂成分基準で 10 乃至 20 質量%含有する場合である。もし、THF 不溶分を全樹脂成分基準で 30 質量%超含有する場合には、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【0018】

本発明のトナーはワックスを含有するものであるが、ワックスは温度 65 乃至 120℃ の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピーク又はショルダーを有するものであるが、好ましくは温度 70 乃至 110℃ の範囲に有する場合であり、より好ましくは温度 75 乃至 100℃ の範囲に有する場合であり、もし、温度 65 乃至 120℃ の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピーク又はショルダーを有さない場合には、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【0019】

本発明のトナーは、温度 120℃ において 4.9 N (500 g) の荷重を加えた際に 70% 以上の変形量を示すものであるが、好ましくは 72 乃至 85% の変形量を示す場合であり、より好ましくはトナーが、温度 120℃ において 500 g の荷重を加えた際に 75 乃至 80% の変形量を示す場合である。もし、トナーの変形量が 70% 未満となる場合には、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【0020】

本発明のトナーにおいて、線状ポリエステル樹脂或いはハイブリッド樹脂のポリエステルユニットには、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等を原料モノマーとして使用できる。

【0021】

具体的には、二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン (2. 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3. 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2. 0) - ポリオキシエチレン (2. 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンの如きビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。

【0022】

三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0023】

酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基

もしくはアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

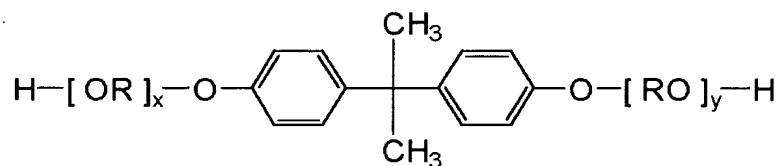
【0024】

それらの中でも、特に、下記一般式（5）で表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、二価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂やポリエステルユニットが、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0025】

【化3】

(式5)



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x, yは、それぞれ1以上の整数であり、かつx + yの平均値は2～10である。)

【0026】

本発明のトナーに含有されるビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂のビニル系重合体ユニットを生成するためのビニル系モノマーとしては、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレンの誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如き不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不

飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0027】

さらに、ビニル系樹脂成分のモノマーとしては、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の

如き α , β -不飽和酸無水物、該 α , β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0028】

さらに、ビニル系樹脂成分のモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0029】

上記のビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を二個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよい。用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパングリアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパングリアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの

が挙げられる。

【0030】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0031】

ビニル系樹脂やビニル系重合体ユニットの分子量分布を調整するために、分子量調整剤を用いることが好ましい。分子量調整剤としては、一般的に RSH (R: アルキル基) で表されるメルカプタン類、例えば t-ドデシルメルカプタン等、或いは、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、 α -メチルスチレンオリゴマー類が挙げられる。

【0032】

上記のビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂のビニル系重合体ユニットを製造する場合に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシaid、アセチルアセトンパーオキシaid、シクロヘキサノンパーオキシaidの如きケトンパーオキシaid類、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキシaid、クメンハイドロパーオキシaid、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシaid、ジ(t-ブチル)パーオキシaid、t-ブチルクミルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシ

イド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(n-プロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ(t-ブチル)パーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、ジ(t-ブチル)パーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ(t-ブチル)パーオキシアゼレートが挙げられる。

【0033】

本発明のトナーに含有される結着樹脂としてポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂を用いても良いが、このハイブリッド樹脂の存在は ^{13}C -NMR測定により確認することができる。ハイブリッド樹脂の存在は、 ^{13}C -NMRチャートにおいて、ポリエステルユニット及びビニル系重合体ユニットのいずれのユニットにも帰属しない新たなピークの出現により確認することができる。以下にビニル系重合体としてスチレンとアクリル酸エステルを用いた場合の測定結果の一例を表1に示す。

【0034】

【表 1】

	新たに検出された シグナル	脂肪族ジカルボン酸の カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステルの カルボキシル基のシグナル
	約 168ppm	約 172ppm	約 174ppm	約 176ppm
ポリエステル	—	○	○	—
ビニル系重合体	—	—	—	○
ハイブリッド樹脂	○	○	○	○

【0035】

上記ハイブリッド樹脂中のビニル系重合体成分及びポリエステル樹脂成分の少なくともいずれか一方は、両樹脂の成分と相互に反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系重合体と反応し得るものとしては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。ビニル系重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0036】

ハイブリッド樹脂は、以下の（１）～（６）に示す方法で製造することができる。

【0037】

（１）ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂をそれぞれ製造後にブレンドする方法である。ブレンドは、上記樹脂を有機溶剤（例えば、キシレン）に溶解・膨潤させ、その後に有機溶剤を留去することによって行われる。ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤にこれらを溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱し、エステル交換反応を行うことによって合成される。

【0038】

（２）ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂は、ビニル系重合体ユニット（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステル

系のモノマー（アルコール、カルボン酸）及びポリエステルの少なくともいずれか一方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0039】

（3）ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂を製造する方法である。ハイブリッド樹脂は、ポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系のモノマー及びビニル系重合体ユニットの少なくともいずれか一方との反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0040】

（4）ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下に、ビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸）の少なくともいずれか一方を添加することによりハイブリッド樹脂が製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0041】

（5）ハイブリッド樹脂を製造後、このハイブリッド樹脂の存在下にビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸）の少なくともいずれか一方を添加して、付加重合及び縮重合反応のいずれか適当な反応を行うことにより、ビニル系重合体及びポリエステルの少なくともいずれか一方を含有するハイブリッド樹脂が製造される。この場合、ハイブリッド樹脂は、上記（2）乃至（4）の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0042】

（6）ビニル系のモノマー及びポリエステル系のモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して、付加重合及び縮重合反応を連続して行うことにより、ビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

【0043】

上記（１）乃至（６）の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットには、複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0044】

本発明のトナーにおいて、式（１）で示されるモノアゾ系黄色顔料は、水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を少なくとも含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものである。カップリング反応は、公知の方法によって行うことができる。例えば、カップラー成分を含む溶液にジアゾまたはテトラゾ成分を含む溶液を滴下する方法、ジアゾまたはテトラゾ成分を含む溶液にカップラー成分を滴下する方法、別の水溶液を反応溶液とし、カップラー成分を含む溶液及びジアゾまたはテトラゾ成分を含む溶液を同時に滴下する方法が挙げられる。樹脂成分は、カップラー成分を含む溶液、ジアゾ又はテトラゾ成分を含む溶液のいずれかの溶液にあらかじめ添加しておいても良いし、上記のような別の反応溶液にあらかじめ添加しておいても良いし、カップリング反応開始時や反応中の溶液に添加しても良い。水溶性樹脂および樹脂エマルジョンは、どちらかを単独で用いても良いし、これらの樹脂を組み合わせ用いても良い。

【0045】

本発明のトナーに好適な顔料の分散状態を達成するためには、トナーに含有される顔料が、少なくとも水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対して 5 乃至 500 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、かつ顔料の体積平均粒子径が 100 nm 乃至 300 nm であり、粒子径が 300 nm 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0.1 乃至 20 体積％であればよいが、好ましくは水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対して 10 乃至 300 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、かつ顔料の体積平均粒子径が 120 nm 乃至 250 nm であり、粒子径が 300 nm 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0.2 乃至 15 体積％の場合であり、より好ましくは水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料 100 質量部に対

して 5 0 乃至 2 0 0 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、かつ顔料の体積平均粒子径が 1 5 0 n m 乃至 2 0 0 n m であり、粒子径が 3 0 0 n m 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0 . 5 乃至 1 0 体積 % の場合である。水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンの含有量が 5 質量部未満あるいは 5 0 0 質量部超であり、体積平均粒子径が 1 0 0 n m 未満あるいは 3 0 0 n m 超であり、粒子径が 3 0 0 n m 以上である粒子の割合が 0 . 1 体積 % 未満あるいは 2 0 体積 % 超となるいずれの場合においても、画像の透過度が悪化し、視覚的に濁った色調となり易く好ましくない。

【 0 0 4 6 】

本発明のトナーにおいて、上記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンはビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれかの樹脂組成物を主成分とするものであるが、水溶性樹脂の場合にはビニル系樹脂またはポリエステル樹脂が、樹脂エマルジョンの場合にはポリエステル樹脂またはハイブリッド樹脂が、顔料粒子の表面あるいは顔料粒子自体を吸着しやすく、顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することができ好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明のトナーにおいて、上記水溶性樹脂は分子量 2 0 0 0 乃至 5 0 0 0 0 の領域にピークを有すればよいが、好ましくは分子量 5 0 0 0 乃至 2 0 0 0 0 の領域にピークを有する場合である。もし、分子量 2 0 0 0 乃至 5 0 0 0 0 の領域にピークを有さない場合には顔料粒子の表面に有効に吸着しにくくなり、特に分子量が 5 0 0 0 0 超となる場合には溶液の粘度が上昇し、顔料の凝集を制御することができない場合があり顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することが困難となる。上記ピーク分子量は、例えば使用する結着樹脂の種類や使用量によって調整することが可能である。

【 0 0 4 8 】

本発明のトナーにおいて、上記樹脂エマルジョンは分子量 3 0 0 0 乃至 1 0 0 万の領域にピークを有すればよいが、好ましくは分子量 5 0 0 0 乃至 1 0 万の領域にピークを有する場合である。もし、分子量 3 0 0 0 乃至 1 0 0 万の領域にピ

ークを有さない場合には、顔料粒子の表面に有効に吸着しにくくなり、顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することが困難となる。

【0049】

本発明のトナーにおいて、上記樹脂エマルジョンは50nm乃至500nmの体積平均粒子径を有すればよいが、好ましくは100nm乃至300nmの体積平均粒子径を有する場合である。もし、50nm乃至500nmの体積平均粒子径を有さない場合には、顔料粒子の表面に有効に吸着しにくくなり、顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することが困難となる。

【0050】

本発明のトナーにおいて、上記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンは温度30℃乃至100℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有すればよいが、好ましくは温度50℃乃至80℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有する場合である。もし、温度30℃乃至100℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピークもしくはショルダーを有さない場合には、顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持することが困難となる。

【0051】

カップリング反応の水溶液中に含有される樹脂の量は、反応で生成する顔料の乾燥質量に対して5乃至500質量%であることが好ましく、さらに好ましくは10乃至30質量%の場合である。顔料の乾燥質量に対する樹脂の量が5質量%未満の場合、顔料の凝集を抑える効果が弱いことがあり好ましくない。また、樹脂の量が500質量%超である場合、水溶液の粘度が高まり、顔料合成の効率に悪影響を及ぼすことがあり、好ましくない。

【0052】

水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンの存在下でカップリング反応を行うことで、顔料の生成と同時に樹脂が析出し、顔料と樹脂の混合物が沈殿するが、樹脂の析出が不十分な場合、反応後の溶液に酸を添加するか、または溶液を加熱して樹脂をさらに析出させることが好ましい。沈殿した顔料と樹脂の混合物は、ろ過、水洗を繰り返して不純物を除き、フィルタープレスすることで顔料と樹脂及び水を含む顔料樹脂組成物のプレスケーキが得られる。本発明のトナーには、この顔料

樹脂組成物のプレスケーキを用いても良いし、プレスケーキを乾燥させたものを用いても良い。

【0053】

本発明のトナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料のカップリング反応溶液に含有される水溶性樹脂としては、単独で水に溶解する樹脂のほか、少量の塩基や酸を加えることで水に溶解する樹脂が使用できる。

【0054】

水溶性樹脂のポリエステル樹脂成分或いはハイブリッド樹脂のポリエステルユニットの原料モノマーとしては、本発明のトナー結着樹脂と同様のものを用いることができる。その他に使用できるモノマーとしては、スルホン基を有するジカルボン、特に下記式(4)で表される5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩を酸成分として用いた場合、樹脂の水溶性が高く水溶液中に均一に分散するため好ましい。

【0055】

【化4】

(式4)



【0056】

水溶性樹脂のビニル系樹脂成分の原料モノマーとしては、本発明のトナー結着樹脂と同様のものを用いることができる。その他に用いられるモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸の如きスルホン酸の如きスルホン酸基を有するモノマーが挙げられる。

【0057】

以上のモノマーの中でも、カルボキシル基を有するモノマー又はスルホン酸基を有するモノマーを少なくとも用いて重合した樹脂に少量のアルカリを添加し、酸基を中和したものを用いるのが好ましい。この場合樹脂の水溶性が高く、水溶液中に均一に分散させることができる。また、ヒドロキシ基を有するモノマーを

用いた場合も樹脂の水溶性が高く、同様に好ましい。

【0058】

水溶性樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合、樹脂の酸価は 100 mg KOH/g 以下であることが好ましい。もし、酸価が 100 mg KOH/g 超である場合には、トナーの帯電性に悪影響を与える場合があり好ましくない。

【0059】

水溶性樹脂としてビニル系樹脂又はハイブリッド樹脂を用いる場合、樹脂の酸価は、 30 乃至 200 mg KOH/g であることが好ましいが、より好ましくは 50 乃至 120 mg KOH/g である場合である。もし、酸価が 30 mg KOH/g 未満である場合には、顔料の分散効果が充分でなく、好ましくない。また、酸価が 200 mg KOH/g 超である場合には、トナーの帯電性を制御することが困難となる場合があり、好ましくない。

【0060】

本発明のトナーに含有されるモノアゾ系黄色顔料のカップリング反応溶液に含有される樹脂エマルジョンは、公知の方法で製造することが出来る。例えば、乳化重合により製造しても良いし、ポリマーを水溶性または非水溶性の有機溶剤に溶解させた後に水中に添加し、乳化する方法でも良い。

【0061】

樹脂エマルジョンとして使用するポリエステル樹脂或いはハイブリッド樹脂のポリエステルユニットの原料モノマーとしては、上記の水溶性樹脂と同様のものを使用できる。

【0062】

樹脂エマルジョンとして使用するビニル系樹脂或いはハイブリッド樹脂のビニル系重合体ユニットの原料モノマーとしては、上記の水溶性樹脂と同様のものを使用できる。

【0063】

樹脂エマルジョンの酸価は、 5 乃至 100 mg KOH/g であることが好ましいが、より好ましくは 10 乃至 20 mg KOH/g である場合である。もし、酸価が 5 mg KOH/g 未満である場合には、顔料の分散効果が充分でなく、好ま

しくない。また、酸価が 20 mg KOH/g 超である場合には、トナーの帯電性を制御することが困難となる場合があり、好ましくない。

【0064】

本発明のトナーにおいて、顔料樹脂組成物はそのままトナー原料に用いても良いし、樹脂と混合してマスターバッチとしたものを用いても良い。マスターバッチでの顔料分の含有量は、20乃至50質量%が顔料の分散性の点で好ましい。マスターバッチに使用する樹脂としては公知のものがすべて使用可能であるが、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂又はハイブリッド樹脂を用いることが好ましく、またこれらを組み合わせて使用しても良い。

【0065】

本発明のトナーにおいて、顔料樹脂組成物をマスターバッチとしてトナー原料に用いる場合、マスターバッチは粉碎され粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下の粉末状として用いられることが好ましい。マスターバッチの粒径が $100 \mu\text{m}$ 超である場合には、トナー結着樹脂と混練した際の混合性が悪く、好ましくない。

【0066】

本発明のトナーは、前記一般式(1)で表されるモノアゾ系イエロー顔料を含有するが、他のイエロー顔料やイエロー染料をさらに含有していてもよい。他のイエロー顔料としては、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、62、83、93、94、95、109、110、120、128、129、147、151、154、155、166、167、180、185、191、199が挙げられる。

【0067】

また、本発明のトナーには、必要に応じて他の色の顔料や染料を配合してもよい。また、後述する本発明の画像形成方法では、本発明のトナーと他の色のトナーを組み合わせることで用いることができ、このときに使用されるイエロー以外の顔料や染料については特に限定されない。このような他の色の着色剤を以下に示す。

【0068】

例えばマゼンタ着色剤としては、顔料を単独で使用しても良く、また顔料と染料を併用しても良い。マゼンタ顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2

、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、238、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。また、マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C. I. ディスパースバイオレット1の如き油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28の如き塩基性染料が挙げられる。

【0069】

シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17；C. I. アシッドブルー6；C. I. アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0070】

本発明に用いられる黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、上記に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたもの等が利用できる。

【0071】

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して1乃至15質量部であることが好ましく、3乃至12質量部であることがより好ましく、4乃至10質量部であることがさらに好ましい。着色剤の含有量が15質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表されるような中間色の再現性も低下し

易くなり、さらにはトナーの帯電性の安定性が低下し、目的とする帯電量が得られにくくなる。また、着色剤の含有量が1質量部より少ない場合には、着色力が低下し、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

【0072】

本発明のトナーに含有されるワックスとしては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部を脱酸化したもの等が挙げられる。

【0073】

さらに、前記ワックスとしては、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N，N'－ジオレイルアジピン酸アミド、N，N'－ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド；m－キシレンビスステアリン酸アミド、N，N'－ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニルモノマーをグラフト化させたグラフトワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチ

ルエステル化合物等が挙げられる。

【0074】

特に好ましく用いられるワックスとしては、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスである。

【0075】

ワックスはトナーの質量を基準として0.1～6質量%含有させることが良い。ワックスの量が0.1質量%未満の場合は、特に定着オイルの塗布量を減らした場合もしくは全く使用しない場合の離型効果が得られないことがあり、6質量%よりも多い場合は、トナーの透明性が悪くなり、彩度を損なうことがある。

【0076】

また、上記DSCにより測定される昇温時のDSC曲線における最大吸熱ピークが55℃未満のワックスを用いた場合、上記最大吸熱ピーク温度が本発明に用いられる結着樹脂のガラス転移温度よりも低くなり、高温環境に放置した際にトナー表面にワックスが溶け出し、耐ブロッキング性能が大幅に悪くなることがある。一方、ワックスの上記最大吸熱ピークが80℃より大きい場合、トナー定着溶融時にワックスが迅速に溶融しないためトナー表面に移行できず、離型性が悪くなり、高温オフセットが発生し易くなることがある。

【0077】

本発明は、帯電制御剤として有機金属化合物を用いることができる。本発明に使用する有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることが好ましく、その金属としては、二価以上の金属原子が好ましい。二価の金属として Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} が挙げられる。二価の金属としては、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} が好ましい。三価以上の金属としては Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} が挙げられる。これらの金属の中で好ましいのは Al^{3+} 、 Cr^{3+} であり、特に好ましいのは Al^{3+} である。

【0078】

本発明においては、有機金属化合物として、ジ-tert-ブチルサリチル酸

のアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0079】

芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物は、例えば、オキシカルボン酸及びアルコキシカルボン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、二価以上の金属原子を溶解している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過水洗することにより得られる。ただし、上記芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を得る方法は、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0080】

本発明のトナーにおいて、上記有機金属化合物はトナーの結着樹脂100質量部基準で5質量部以下添加することがきるが、好ましくは0.1乃至1質量部添加する場合であり、さらに好ましくは0.2乃至0.8質量部添加する場合である。もし、上記有機金属化合物の添加量が5質量部超となると、トナーの変形量を制御することが困難となる場合があり好ましくない。

【0081】

本発明のトナーには、流動性向上剤が外添されていることが、画質向上のために好ましい。流動性向上剤とは、トナーに外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。

【0082】

流動性向上剤としては、例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末；酸化チタン微粉末；アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が挙げられる。

【0083】

流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。流動性向

上剤は、トナー粒子100質量部に対して0.01～8質量部添加することが好ましく、0.1～4質量部添加することがより好ましい。

【0084】

流動性向上剤の外添は、さらに、例えばヘンシェルミキサーの如き混合機により流動性向上剤とトナー粒子とを十分混合することによって行われる。このような混合作業により、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0085】

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば鉄または表面酸化処理鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライトや、これらの磁性粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアや、これらの磁性粒子を樹脂粒子中に分散した磁性粒子分散型樹脂キャリア等が使用できる。

【0086】

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合し付着せしめる方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0087】

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いられる。

【0088】

上記被覆材料の処理量は、キャリアコア粒子に対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）が好ましい。これらキャリアの平均粒径は10～100 μ mであることが好ましく、20～70 μ mであることがより好ましい。

【0089】

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は、現像剤中のトナー濃度が2～15質量%であることが、通常良好な結果を得る上で好ましく、4～13質量%であることがより好ましい。

【0090】

本発明の画像形成方法は、前述した本発明のトナーを用いてカラー画像を形成することができる画像形成方法である。本発明の画像形成方法は、本技術分野における公知の装置や手段、及びイエロー以外の公知のトナーを用いて実現することが可能である。以下、本発明の画像形成方法の一例を、図1を参照しながら説明する。

【0091】

図1は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図1の画像形成装置は、フルカラー複写機又はフルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機は、図1に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンタ部を通常有する。

【0092】

図1の画像形成装置は、画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路（図示せず）を経てビデオ処理ユニット（図示せず）にて処理され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0093】

図1の画像形成装置は、画像プリンタ部において、像担持体である感光ドラム1は、例えば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、コロナ帯電器2、レーザ露光光学系、電位センサ12、色の異なる四個の現像器4Y、4C、4M、4B、ドラム上光量検知手段13、転写装置及びクリーニング器6が配置されている。

【 0 0 9 4 】

前記レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部（図示せず）にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光は、ポリゴンミラー 3 a で反射され、レンズ 3 b 及びミラー 3 c を介して、感光ドラム 1 の面上に投影される。

【 0 0 9 5 】

プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム 1 を矢印方向に回転させ、前露光ランプ 1 1 で除電した後に、感光ドラム 1 をコロナ帯電器 2 により一様にマイナス帯電させて、分解色ごとに光像 E を照射し、感光ドラム 1 上に静電荷像を形成する。

【 0 0 9 6 】

次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム 1 上の静電荷像を現像し、感光ドラム 1 上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器 4 Y、4 C、4 M、4 B は、それぞれの偏心カム 2 4 Y、2 4 C、2 4 M、2 4 B の動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム 1 に接近して、現像を行う。

【 0 0 9 7 】

前記転写装置は、転写ドラム 5 a、転写帯電器 5 b、記録材としての転写材を静電吸着するための吸着帯電器 5 c 及びこれと対向する吸着ローラ 5 g、そして内側帯電器 5 d、外側帯電器 5 e、分離帯電器 5 h、及び転写ドラム 5 a へ回転駆動可能に軸支され、その周面に開口域を有し、この開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート 5 f を有している。転写シート 5 f にはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【 0 0 9 8 】

転写材はカセット 7 a、7 b 又は 7 c から転写シート搬送系を通して転写ドラム 5 a に搬送され、転写シート 5 f 上に担持される。転写シート 5 f 上に担持された転写材は、転写ドラム 5 a の回転に伴い、感光ドラム 1 と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器 5 b の作用により、転写材上に感光ドラム 1 上のトナー画像が転写される。

【 0 0 9 9 】

上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）及びブラック（B）についてそれぞれ行い、転写シート 5 f 上の転写材上に四色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0 1 0 0】

このようにして四色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪 8 a、分離押し上げコロ 8 b 及び分離帯電器 5 h の作用により、転写シート 5 f から分離して加熱加圧定着器 9 に送られる。加熱加圧定着器 9 では、加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色及び転写材への固定が行われる。

【0 1 0 1】

加熱加圧定着器 9 には、例えば図 2 に示すように、定着手段である定着ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 とクリーニング装置 C とを有する。定着ローラ 3 9 は、例えば厚さ 5 mm のアルミ製の芯金 4 1 と、この芯金 4 1 上に厚さ 2 mm に形成される R T V（室温加硫型、J I S - A 硬度 2 0）シリコンゴム層 4 2 と、この外側に厚さ 5 0 μ m のポリテトラフルオロエチレン（P T F E）層 4 3 とを有している。

【0 1 0 2】

一方、加圧手段である加圧ローラ 4 0 は、例えば、厚さ 5 mm のアルミの芯金 4 4 と、この芯金状に 2 mm に形成される R T V シリコンゴム層 4 5（ゴム硬度 J I S - A 硬度 4 0）と、この外側に形成される厚さ 1 5 0 μ m 厚の P T F E 層とを有している。

【0 1 0 3】

また、上記定着ローラ 3 9 には発熱手段であるハロゲンヒータ 4 6 が配設され、加圧ローラ 4 0 には同じくハロゲンヒータ 4 7 が芯金内に配設されている。また、定着ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 は、加圧機構（図示せず）によって総圧 3 9 0 N（4 0 k g f）で加圧されている。

【0 1 0 4】

クリーニング装置 C は、不織布ウェブ 5 6 と、不織布ウェブ 5 6 の不織布を定着ローラ 3 9 の表面に押圧する押圧ローラ 5 5 とを有する。

【0 1 0 5】

図 2 において、定着ローラ、加圧ローラ共にその外径は、直径 6 0 mm であるが、加圧ローラの硬度が相対的に高いため、白紙による排紙テストでは、排紙方向は、両ローラの中心線を結ぶ線に対しての垂線より加圧ローラ側になる。この排紙方向を加圧ローラ側にすることが、画像面積の大きいコピー画像を定着する場合の前記転写材の定着ローラ巻きつき防止に極めて重要である。排紙方向を加圧ローラ側にする手段としては、前記した硬度差をつける方法の他にも、加圧ローラの径を定着ローラよりも小さくする方法や、加圧ローラ側の設定温度を定着ローラよりも高くし、定着紙背面、つまり加圧ローラ側の紙面の水分をより多く蒸発させることにより、ごく少量の紙のちぢみを利用する方法等が挙げられる。

【0 1 0 6】

加熱加圧定着器 9 に送られた転写材は、加熱ローラ 3 9 と加圧ローラ 4 0 とが形成する定着ニップ部を通過する際に、加熱ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 によって両面から加熱され、トナーが転写材に融着する。加熱加圧定着器 9 によるトナーの定着は、定着ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 に当接されたサーミスタ 4 8 a 及び 4 8 b により定着ローラ 3 9 及び加圧ローラ 4 0 の温度を検知し、この検知温度に基づき制御装置 4 9 a 及び 4 9 b によりハロゲンヒータ 4 6 及び 4 7 をそれぞれ制御し、定着ローラ 3 9 の温度及び加圧ローラ 4 0 の温度が共に一定の温度（例えば、 $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$ に保つように制御することにより行われる。本発明では、例えば定着ローラの表面温度が 150 乃至 200°C の温度条件で加熱加圧定着することが好ましい。

【0 1 0 7】

また、加熱加圧定着器 9 での定着動作速度は、本体のプロセススピード（例えば 160 mm/sec ）より遅いスピード（例えば 90 mm/sec ）で行われることが好ましい。これは、トナーが二層から四層積層された未定着画像を熔融混色させる場合、十分な加熱量をトナーに与えなければならず、現像速度より遅い速度で定着を行うことにより、トナーに対する加熱量を多くする必要があるためである。

【0 1 0 8】

なおクリーニング装置 C は、不織布ウェブ 5 6 を押圧ローラ 5 5 にて定着ロー

ラ 39 に押し当てて、定着ローラ 39 をクリーニングしている。不織布ウェブ 56 は巻き取り装置（図示せず）により適宜巻き取られる。このような構成により、定着ローラ 39 との当接部におけるトナー等の堆積が防止される。

【0109】

加熱加圧定着器 9 を通過しフルカラーの定着画像が形成された転写材は、トレイ 10 に排紙される。上記の画像形成プロセスによって、本発明のトナーを少なくとも含むカラートナー画像が転写材に定着されることによって、転写材にカラー画像が形成される。

【0110】

なお、本発明の画像形成方法の一実施の形態として、図 1 を参照しながら、一つの像担持体に四色の現像器が設置されている画像形成装置による画像形成方法を説明したが、本発明の画像形成方法は、このような画像形成装置による方法に限定されない。例えば本発明の画像形成方法は、四色の現像器がそれぞれ異なる像担持体に設置され、像担持体上に形成されたトナー画像が順次転写材上へ転写されるタンデム方式の画像形成装置による画像形成方法であっても良い。

【0111】

また、本発明の画像形成方法は、像担持体上に形成されたトナー画像を転写材に転写する場合に、像担持体から直接転写材へトナー画像を転写する画像形成装置による画像形成方法であっても良いし、また、前述したように、像担持体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写する画像形成装置による画像形成方法であっても良い。さらに前記中間転写体は、形態については特に限定されず、図 1 に示すようにドラム状の中間転写体であっても良いし、プーリに支持されるベルトによって形成される無端形状の中間転写体であっても良い。

【0112】

本発明のプロセカートリッジは、像担持体と現像手段とを有する。現像手段には、前述した本発明のトナーが収容される。また、本発明のプロセカートリッジは、構成要素を一体的に有しており、かつ画像形成装置本体に対してこの一体構造物が着脱自在に構成される。本発明のプロセカートリッジは、このよう

な構成を有するものであれば特に限定されず、公知の構成を利用して実現することが可能である。本発明のプロセカトリッジとしては、例えば、前記タンデム式の画像形成装置において像担持体、現像装置、及び像担持体用のクリーニング手段を有する各色の画像形成ユニットが挙げられる。

【0113】

本発明で使用する樹脂および本発明のトナーの各物性を測定するのに好適な測定方法を以下に説明する。

【0114】

(1) 樹脂エマルジョン粒子の粒径測定

樹脂エマルジョンを適宜水で希釈し、MicrotracUPA（日機装社製）を用いて粒子径分布を測定する。この測定により、樹脂エマルジョンの体積平均粒子径を測定することが出来る。

【0115】

(2) トナー及び樹脂THF可溶分の分子量測定

40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。またカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせて使用することが好ましく、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（HXL）、G2000H（HXL）、G3000H（HXL）、G4000H（HXL）、G5000H（HXL）、G6000H（HXL）、G7000H（HXL）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0116】

THF試料溶液は以下のようにして作製する。

【0117】

試料をTHF中に入れ数時間放置した後、十分振とうし、THFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。このときTHF

中への浸漬時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2乃至0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2 東ソー社製等が利用できる）を通過させ、GPC用のTHF試料溶液とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5乃至5mg/mlとなるように調整する。

【0118】

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは、昭和電工社製の分子量が 10^2 ～ 10^7 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが適当である。

【0119】

(3) THF不溶分の測定

THF不溶分を測定しようとする試料を0.5乃至1.0gの範囲で精秤し、円筒ろ紙（東洋濾紙製、No. 86R、寸法は外形28mm×高さ100mm）に入れ、ソックスレー抽出器にかける。抽出溶媒であるTHFは200ml使用する。抽出はオイルバスの温度を120乃至130℃に制御し、一回の還流に要する時間は120乃至150秒になるように調整する。抽出時間は10時間とする。抽出終了後は円筒濾紙を50℃で10時間減圧乾燥し、下記式からTHF不溶分を算出する。

【0120】

【数1】

$$\text{THF不溶分 (質量\%)} = \frac{\{W_1 - (W_2 + W_3)\}}{W_1 - W_3} \times 100$$

【0121】

式中、 W_1 は試料の質量、 W_2 はトナーに含有される樹脂成分中のTHF可溶成分の質量、 W_3 はトナーに含有される樹脂以外の成分（例えば、顔料、ワックス、外添剤等である）の質量を表す。

【0122】

(4) トナー及び樹脂のDSC曲線の測定

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC 2920（TAインスツルメンツ社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0123】

測定試料5mgを精秤し、これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、30乃至200℃の温度範囲で昇温速度10℃/分で測定を行う。この昇温過程で、温度60乃至200℃の範囲におけるDSC曲線を測定する。このDSC曲線から樹脂のガラス転移温度（T_g）を知ることができる。

【0124】

（5）トナーの変形量の測定

5～5.5gのトナーを錠剤成型器により81.6kgf/cm²（800N/cm²）の圧力で2分間加圧することで、直径25mm、高さ10～11mmの円柱状試料を成型する。測定装置は、PTFEコートしたSUS製の直径25mm平行プレートを着装したARES（粘弾性測定装置、レオメトリック社製）を使用する。

【0125】

変形量の測定方法は、PTFEコートした平行プレートにトナーの成型試料を設置し、雰囲気温度を120℃に制御し、その状態で5分放置後、試料の高さ（gap）を10.000mmに調整する。Multiple Extension Mode TestのRate Mode Testを選択し、Rate=-0.5mm/sでトナー成型試料を圧縮し、試料の高さ（gap）とNormal Forceの関係を測定する。Normal Forceが500gでの試料の高さ（gap）をG500（mm）とすると、下記式からトナー変形量（R500）を算出できる。

【0126】

【数2】

$$R_{500} = \frac{10.000 - G_{500}}{10.000} \times 100$$

【0127】

（6）トナー粒子の内部にあるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径の測定

トナー 100mg に THF (テトラヒドロフラン) 5ml を加え、24 時間静置した後、超音波分散器で 1 分間処理することにより、モノアゾ系黄色顔料を THF 中に分散させ、サンプルを調製する。得られたサンプルの粒子径分布を、Microtrac UPA (日機装社製) を用いて測定する。この測定により、トナー粒子に含有されるモノアゾ系黄色顔料の体積平均粒子径、及び粒子径が 300nm 以上であるモノアゾ系黄色顔料の割合 (体積%) を求めることができる。

【0128】

【実施例】

本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。部は質量部を意味する。

【0129】

[プレスケーキ (1) の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン 22 部を 35% の塩酸水溶液 38 部に溶解させ、水溶液を 0 乃至 5℃ に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム 10 部を水 15 部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0130】

スチレンアクリル樹脂 (1) (ピーク分子量 7200、Tg 62℃、酸価 70mg KOH/g) 10 部に水 45 部を加えた後、10% 水酸化ナトリウム水溶液 5 部を滴下し、攪拌して樹脂を溶解させ水溶性樹脂溶液を得た。

【0131】

O-メトキシアセト酢酸アニリド 30 部と酢酸ナトリウム 58 部を水 100 部に溶解させた。この水溶液に水溶性樹脂溶液を加え、カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を得た。

【0132】

カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分溶液を滴下し、カップリング反応を行うことで、顔料の生成と同時に樹脂が析出し、顔料と樹脂の混合物が沈殿した。この溶液に 35% 塩酸水溶液を加え、pH = 4 とし樹脂をさらに沈殿させた。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率 63% のプレスケーキ (1) を得た。

【0133】

[プレスケーキ(2)の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン 22部を35%の塩酸水溶液 38部に溶解させ、水溶液を0乃至5℃に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム 10部を水 15部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0134】

O-メトキシアセト酢酸アニリド 30部と酢酸ナトリウム 58部に水 100部を加え、溶解させてカップラー成分溶液を得た。

【0135】

スチレンアクリル樹脂(1) 10部に水 70部を加えた後、10%水酸化ナトリウム水溶液 5部を滴下し、攪拌して樹脂を溶解させた。この溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分溶液及びカップラー成分溶液を同時に滴下し、カップリング反応を行うことで、顔料の生成と同時に樹脂が析出し、顔料と樹脂の混合物が沈殿した。この溶液に35%塩酸水溶液を加え、pH=4とし樹脂をさらに沈殿させた。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率60%のプレスケーキ(2)を得た。

【0136】

[プレスケーキ(3)の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン 22部を35%の塩酸水溶液 38部に溶解させ、水溶液を0乃至5℃に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム 10部を水 15部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0137】

O-メトキシアセト酢酸アニリド 30部と酢酸ナトリウム 58部に水 100部を加え、溶解させてカップラー成分を含む溶液を得た。

【0138】

スチレンアクリル樹脂(1) 10部に水 70部を加えた後、10%水酸化ナトリウム水溶液 5部を滴下し、攪拌して樹脂を溶解させて水溶性樹脂溶液を得た。

【0139】

カップラー成分を含む溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分を含む溶液を滴下

し、カップリング反応を行った。ジアゾ成分を含む溶液のうち5質量%を滴下した時点から水溶性樹脂溶液も併せて滴下し、さらにカップリング反応を続けた。顔料の生成と同時に樹脂が析出し、顔料と樹脂の混合物が沈殿した。この溶液に35%塩酸水溶液を加え、 $\text{pH}=4$ とし樹脂をさらに沈殿させた。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率57%のプレスケーキ(3)を得た。

【0140】

[プレスケーキ(4)の作製]

スチレンアクリル樹脂(1)10部の代わりに、不飽和ポリエステル樹脂にスチレンアクリル樹脂をグラフトしたハイブリッド樹脂(1)(ポリエステル成分とスチレンアクリル成分の組成比は3:1、ピーク分子量7100、 T_g 57℃、酸価70mg KOH/g)を使用した以外はプレスケーキ(1)と同様にして、含水率63%のプレスケーキ(4)を得た。

【0141】

[プレスケーキ(5)の作製]

スチレンアクリル樹脂(1)10部の代わりに、ポリエステル樹脂(1)(ピーク分子量8700、 T_g 42℃、酸価2mg KOH/g)を使用した以外はプレスケーキ(1)と同様にして、含水率71%のプレスケーキ(5)を得た。

【0142】

[プレスケーキ(6)の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン22部を35%の塩酸水溶液38部に溶解させ、水溶液を0乃至5℃に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム10部を水15部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0143】

O-メトキシアセト酢酸アニリド30部と酢酸ナトリウム58部を水100部に溶解させた。この水溶液にスチレンアクリル樹脂からなる樹脂エマルジョン(1)(樹脂固形分30%、樹脂粒子の体積平均粒径210nm、ピーク分子量7100、 T_g 68℃、酸価15mg KOH/g)33部を加え、カップラー成分及び樹脂エマルジョンを含む溶液を得た。

【0144】

カップラー及び樹脂エマルジョンを含む溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分溶液を滴下し、カップリング反応を行うことで、顔料の生成と同時に樹脂が沈殿し、顔料と樹脂の混合物が沈殿した。この溶液に35%塩酸水溶液を加え、 $pH = 4$ とし樹脂をさらに沈殿させた。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率68%のプレスケーキ(6)を得た。

【0145】

[プレスケーキ(7)の作製]

樹脂エマルジョン(1)10部の代わりに、不飽和ポリエステル樹脂にスチレンアクリル樹脂をグラフトしたハイブリッド樹脂からなる樹脂エマルジョン(2)(ポリエステル成分とスチレンアクリル成分の組成比は1:1、樹脂固形分30%、樹脂粒子の体積平均粒径320nm、ピーク分子量24000、 T_g 84℃、酸価38mg KOH/g)を使用した以外はプレスケーキ(7)と同様にして、含水率62%のプレスケーキ(7)を得た。

【0146】

[プレスケーキ(8)の作製]

樹脂エマルジョン(1)10部の代わりに、ポリエステル樹脂からなる樹脂エマルジョン(3)(樹脂固形分30%、樹脂粒子の体積平均粒径46nm、ピーク分子量4600、 T_g 42℃、酸価6mg KOH/g)を使用した以外はプレスケーキ(7)と同様にして、含水率66%のプレスケーキ(8)を得た。

【0147】

[比較用プレスケーキ(1)の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン22部を35%の塩酸水溶液38部に溶解させ、水溶液を0乃至5℃に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム10部を水15部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0148】

O-メトキシアセト酢酸アニリド30部と酢酸ナトリウム58部を水150部に溶解させた。この水溶液に水溶性樹脂溶液を加え、カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を得た。

【0149】

カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分溶液を滴下し、カップリング反応を行うことで、顔料が沈殿した。この溶液に35%塩酸水溶液を加え、 $\text{pH}=4$ とした。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率63%の比較用プレスケーキ(1)を得た。

【0150】

[比較用プレスケーキ(2)の作製]

4-ニトロ-O-アニシジン20部および5-アミノベンズイミダゾロン2部を35%の塩酸水溶液38部に溶解させ、水溶液を0乃至5℃に冷却した。この水溶液に亜硝酸ナトリウム10部を水15部に溶解させた溶液を滴下し、ジアゾ成分溶液を得た。

【0151】

スチレンアクリル樹脂(1)10部に水45部を加えた後、10%水酸化ナトリウム水溶液5部を滴下し、攪拌して樹脂を溶解させ水溶性樹脂溶液を得た。

【0152】

O-メトキシアセト酢酸アニリド27部および4-アセトアセチルアミノベンゼンスルホン酸3部を酢酸ナトリウム58部を水150部に溶解させた。この水溶液に水溶性樹脂溶液を加え、カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を得た。

【0153】

カップラー成分及び水溶性樹脂を含む溶液を室温に保ちながら、ジアゾ成分溶液を滴下し、カップリング反応を行うことで、顔料が沈殿した。この溶液に35%塩酸水溶液を加え、 $\text{pH}=4$ とした。得られた沈殿をろ過、水洗した後フィルタープレスし、含水率71%の比較用プレスケーキ(2)を得た。

【0154】

得られたプレスケーキ(1)乃至(8)及び比較用プレスケーキ(1)、(2)の製造に用いた樹脂の物性を表2に示す。

【0155】

【表 2】

	使用した樹脂	樹脂エマルジョン 粒子径 (nm)	樹脂ピーク 分子量	樹脂 Tg (°C)
プレスケーキ 1	スチレンアクリル樹脂 (1)	—	7200	62
プレスケーキ 2	スチレンアクリル樹脂 (1)	—	7200	62
プレスケーキ 3	スチレンアクリル樹脂 (1)	—	7200	62
プレスケーキ 4	ハイブリッド樹脂 (1)	—	7100	57
プレスケーキ 5	ポリエステル樹脂 (1)	—	8700	42
プレスケーキ 6	樹脂エマルジョン (1)	210	7100	68
プレスケーキ 7	樹脂エマルジョン (2)	320	24000	84
プレスケーキ 8	樹脂エマルジョン (3)	46	4600	42
比較用 プレスケーキ 1	—	—	—	—
比較用 プレスケーキ 2	スチレンアクリル樹脂 (1)	—	7200	62

【0156】

【実施例 1】

不飽和ポリエステル樹脂 70 部を、還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器にキシレン 200 部と共に投入し、窒素を導入しながら 135℃まで加熱した。

【0157】

ビニル系重合体ユニットを形成するスチレン 24 部、アクリル酸ブチル 4 部、マレイン酸モノブチル 2 部及び重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド 2 部からなるモノマー混合物を上記反応容器に添加して 8 時間ラジカル重合反応を行い、不飽和ポリエステルにビニル系重合体がグラフトしたハイブリッド樹脂、飽和ポリエステル及びビニル系重合体の溶液混合物を得た。

【0158】

減圧下、キシレンを留去することにより、上記ハイブリッド樹脂を主成分とする樹脂組成物を得た。この樹脂組成物は分子量 8200 にメインピークを有し、 M_w/M_n は 4 であり、ガラス転移温度 60℃、酸価は 21 mg KOH/g であり、約 2 質量%の THF 不溶分を有していた。これをハイブリッド樹脂組成物 (A) とする。

【0159】

- ・ プレスケーキ (1) 120部
- ・ ハイブリッド樹脂組成物 (A) 60部

上記の原材料をニーダー型ミキサーに仕込み、樹脂のガラス転移温度以下にてブレ混合を5分間行った後、混合しながら100℃まで昇温した。樹脂層から分離した水分を除去しながら、さらに120℃まで昇温して約30分間加熱溶融混練を行い、顔料を樹脂中に移行させた。混練物を冷却して取り出した後、さらに三本ロールにて加熱混練し、顔料を分散させた。これを冷却、乾燥させ、粉碎して、顔料分を40%含有する顔料組成物 (A) を得た。

【0160】

- ・ 顔料組成物 (A) 20部
- ・ ポリエステル樹脂 (A) 100部
(ピーク分子量8500、 T_g 62℃)
- ・ パラフィンワックス (DSC吸熱ピーク78℃) 5部
- ・ ジー t e r t ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 1部

上記原料混合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合し、その後、二軸式押し出し機で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して、体積平均粒径6.8 μ mのトナー樹脂粒子を得た。

【0161】

上記の分級工程で分級されたトナー樹脂粒子100部に、 $n-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ で処理した疎水性酸化チタン (BET: 110 m^2/g) 1.0部を合わせてイエロートナー (1) とした。このイエロートナー (1) のTHF不溶分を測定したところ、結着樹脂100質量%に対して16質量%含有していた。また、THF可溶分の分子量を測定したところ、分子量8400にメインピークを有し、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量の比、 M_w/M_n は6であった。

【0162】

上記イエロートナー (1) 中の顔料分散粒径を測定したところ、体積基準で1

41 nmであった。また、粒子径が300 nm以上である顔料の割合は、全顔料基準で7体積%であった。

【0163】

上記イエロートナー(1)の120℃における変形量 R_{500} を測定したところ、78%という良好な値であった。

【0164】

イエロートナー1と、シリコン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子(平均粒径 $50\mu\text{m}$)とを、トナー濃度が8質量%になるように混合し、二成分系イエロー現像剤1とした。

【0165】

このイエロー現像剤1を用い、カラー複写機CLC-1000(キヤノン製)にて、坪量 $80\text{g}/\text{cm}^2$ のキヤノンCLCカラーコピー用紙及びOHP用トランスペアレンシーシート(CG3700:3M社製)に未定着画像を作成した。得られた未定着画像を用い、カラー複写機IR-6000(キヤノン製)の定着ユニットを取り外しオイルレス構成に改造した定着器にて、定着温度、速度を変えて定着試験を行い、画像を得た。単位面積当たりのトナー載り量は $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ から $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ まで $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 刻みに7段階のものを用意した。

【0166】

(紙上に形成した画像の色度測定)

カラーコピー用紙上に得られた画像について、Gretag Macbeth社製Spectroscanを用い(測定条件:D65、視野角2度)、CIE a^* 、 b^* を測定した。7段階の載り量に対する色度をプロットし、各点をなめらかに結ぶ曲線を引き、曲線上で b^* が80となる際の a^* 値を読み取った。結果を表3に示す。

【0167】

(OHP投影画像の色度測定)

OHP用トランスペアレンシーシートに画像を形成し、形成された画像をOHPによって白色壁面に投影し、投影した画像のCIE a^* 、 b^* を分光放射輝度

計（フォトリサーチ社製 PR650）にて測定した。7段階の載り量に対する色度をプロットし、各点をなめらかに結ぶ曲線を引き、曲線上で b^* が80となる際の a^* 値を読み取った。結果を表3に示す。

【0168】

〔実施例2〕

ハイブリッド樹脂組成物（A）の代わりに、ポリエステル樹脂（A）（ピーク分子量6300、 T_g 62℃）を用いた以外は実施例1と同様にして、イエロートナー（2）を得た。イエロートナー（2）を実施例1と同様にして評価した結果を表3及び4に示す。

【0169】

〔実施例3〕

ハイブリッド樹脂組成物（A）の代わりに、ポリエステル樹脂（B）（ピーク分子量10500、 T_g 67℃）を用いた以外は実施例1と同様にして、イエロートナー（3）を得た。イエロートナー（3）を実施例1と同様にして評価した結果を表3及び4に示す。

【0170】

〔実施例4～10〕

プレスケーキ（1）の代わりに、プレスケーキ（2）～（8）を使用した以外は実施例1と同様にして、イエロートナー（4）～（10）を得た。イエロートナー（4）～（10）を実施例1と同様にして評価した結果を表3及び4に示す。

【0171】

〔比較例1、2〕

プレスケーキ（1）の代わりに、比較用プレスケーキ（1）、（2）を使用した以外は実施例1と同様にして、比較用イエロートナー（1）、（2）を得た。比較用イエロートナー（1）、（2）を実施例1と同様にして評価した結果を表3及び4に示す。

【0172】

【表 3】

	トナー結着樹脂の ピーク分子量	トナー結着樹脂の Mw/Mn	THF 不溶分 (%)	120℃におけるトナー 変形量 (%) R500
実施例 1	8400	6	16	78
実施例 2	6800	3	9	83
実施例 3	11600	34	24	72
実施例 4	8200	5	15	77
実施例 5	8400	7	17	76
実施例 6	8400	6	16	79
実施例 7	8700	5	17	75
実施例 8	8300	6	16	78
実施例 9	9100	12	19	78
実施例 10	8500	4	16	77
比較例 1	8200	6	16	76
比較例 2	8300	5	17	74

【0173】

【表 4】

	紙上での a*値	OHP 投影画像の a*値	顔料の 体積平均粒子径 (nm)	粒子径が 300nm 以上 である顔料の割合 (体積%)
実施例 1	-5.1	3.6	141	7
実施例 2	-5.3	7.1	167	8
実施例 3	-5.3	11.0	108	16
実施例 4	-5.0	4.3	154	3
実施例 5	-5.1	10.3	260	12
実施例 6	-5.1	-2.1	113	0.4
実施例 7	-5.0	5.6	173	9
実施例 8	-4.8	4.0	143	6
実施例 9	-4.9	10.6	203	17
実施例 10	-5.1	7.3	187	12
比較例 1	-4.9	16.4	78	29
比較例 2	-10.5	-6.4	57	37

【0174】

【発明の効果】

本発明のトナーは、結着樹脂、ワックス及び上記式(1)で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有するイエロートナーにおいて、トナーが結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で10質量%以上含有し、トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が+80である場合の a^* の値が-5乃至+12の範囲にあることから、OHPでの透明性が良好であり、かつ色再現範囲が広いイエロートナー、このイエロートナーを用いる画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することができる。

【0175】

本発明では、トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が+80である場合の a^* の値が-3乃至+8の範囲にあれば、色再現性を高めることができより一層効果的であり、0乃至+6の範囲にあればさらに一層効果的である。

【0176】

本発明では、結着樹脂として少なくとも線状ポリエステル又はビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれか一方を全樹脂成分基準で10質量%以上含有すると、着色力が良好であり、かつOHP（オーバーヘッドプロジェクター）の投影画像の透明性が優れ、また耐光性に優れ、かつ色再現範囲が広いトナーを提供する上でより効果的であり、線状ポリエステル又はビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれか一方を全樹脂成分基準で50乃至95質量%以上含有するとより一層効果的であり、結着樹脂として線状ポリエステル又はビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれか一方を全樹脂成分基準で70乃至90質量%以上含有するとさらに一層効果的である。

【0177】

本発明では、トナー結着樹脂のGPC測定によるクロマトグラムにおいて、分子量3000乃至15000の領域にピークを有し、 M_w/M_n が2乃至100であると透明性の高い画像を実現する上で効果的であり、分子量5000乃至12000の領域にピークを有し、 M_w/M_n が3乃至50あるとより一層効果的であり、分子量7000乃至10000の領域にピークを有し、 M_w/M_n が5

乃至30であるとさらに一層効果的である。

【0178】

本発明では、トナーの結着樹脂がTHF不溶分を全樹脂成分基準で30質量%以下含有すると透明性の高い画像を実現する上で効果的であり、THF不溶分を全樹脂成分基準で5乃至25質量%含有するとより一層効果的であり、THF不溶分を全樹脂成分基準で10乃至20質量%含有するとさらに一層効果的である。

【0179】

本発明では、トナーはワックスを含有し、ワックスは温度65乃至120℃の範囲に少なくとも1個の吸熱ピーク又はショルダーを有すると透明性の高い画像を実現する上で効果的であり、温度70乃至110℃の範囲に有するとより一層効果的であり、温度75乃至100℃の範囲に有するとさらに一層効果的である。

【0180】

本発明では、トナーに温度120℃において4.9N(500g)の荷重を加えた際に70%以上の変形量を示すと透明性の高い画像を実現する上で効果的であり、72乃至85%の変形量を示すとより一層効果的であり、75乃至80%の変形量を示すとさらに一層効果的である。

【0181】

本発明では、トナーに含有される顔料が、少なくとも水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料に対して5乃至500質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成され、かつ顔料の体積平均粒子径が100nm乃至300nmであり、粒子径が300nm以上である粒子の割合が全顔料基準で0.1乃至20体積%であると透明性の高い画像を実現する上で効果的であり、水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色顔料に対して10乃至300質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、かつ顔料の体積平均粒子径が120nm乃至250nmであり、粒子径が300nm以上である粒子の割合が全顔料基準で0.2乃至15体積%であるとより一層効果的であり、水溶性樹脂又は樹脂エマルジョンのいずれか一方を黄色

顔料に対して 5 0 乃至 2 0 0 質量部含有する水溶液中でのカップリング反応により合成されるものであり、かつ顔料の体積平均粒子径が 1 5 0 n m 乃至 2 0 0 n m であり、粒子径が 3 0 0 n m 以上である粒子の割合が全顔料基準で 0 . 5 乃至 1 0 体積 % であるとさらに一層効果的である。

【 0 1 8 2 】

本発明では、上記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンはビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂とポリエステル樹脂がグラフト体を形成したハイブリッド樹脂のいずれかの樹脂組成物を主成分とすると顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持する上で効果的であり、水溶性樹脂の場合にはビニル系樹脂またはポリエステル樹脂を、樹脂エマルジョンの場合にはポリエステル樹脂またはハイブリッド樹脂を用いるとより一層効果的である。

【 0 1 8 3 】

本発明では、上記水溶性樹脂は G P C 測定によるクロマトグラムにおいて分子量 2 0 0 0 乃至 5 0 0 0 0 の領域にピークを有すると顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持する上で効果的であり、分子量 5 0 0 0 乃至 2 0 0 0 0 の領域にピークを有するとより一層効果的である。

【 0 1 8 4 】

本発明では、上記樹脂エマルジョンは G P C 測定によるクロマトグラムにおいて分子量 3 0 0 0 乃至 1 0 0 万の領域にピークを有すると顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持する上で効果的であり、分子量 5 0 0 0 乃至 1 0 万の領域にピークを有する領域にピークを有するとより一層効果的である。

【 0 1 8 5 】

本発明では、上記樹脂エマルジョンは 5 0 n m 乃至 5 0 0 n m の体積平均粒子径を有すると、顔料粒子の表面に樹脂が有効に吸着し、顔料の分散状態を本発明のトナーに好適な状態に保持する上で効果的であり、1 0 0 n m 乃至 3 0 0 n m の体積平均粒子径を有するとより一層効果的である。

【 0 1 8 6 】

本発明では、上記水溶性樹脂及び樹脂エマルジョンは温度 3 0 ℃ 乃至 1 0 0 ℃ の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有すると顔料の分散

状態を本発明のトナーに好適な状態に保持する上で効果的であり、温度 5 0℃乃至 8 0℃の範囲に少なくとも 1 個の吸熱ピークもしくはショルダーを有するとより一層効果的である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のトナーを用いる画像形成装置の一例を示す概略的断面図である。

【図 2】

本発明に用いられる加熱加圧定着手段の一例を示す概略的説明図である。

【図 3】

実施例 1 及び比較例 1 のトナーを用いて紙上に形成した画像の色度を示した図である。

【図 4】

実施例 1 及び比較例 1 のトナーを用いてトランスペアレンシーシート上に形成した画像の O H P 投影画像における色度を示した図である。

【符号の説明】

- 1 感光ドラム（像担持体）
- 2 コロナ帯電器
- 3 a ポリゴンミラー
- 3 b レンズ
- 3 c ミラー
- 4 Y、4 C、4 M、4 B 現像器（現像手段）
- 5 a 転写ドラム
- 5 b 転写帯電器
- 5 c 吸着帯電器
- 5 d 内側帯電器
- 5 e 外側帯電器
- 5 f 転写シート
- 5 g 吸着ローラ
- 5 h 分離帯電器

6 クリーニング器

7 a、7 b、7 c カセット

8 a 分離爪

8 b 分離押し上げコロ

9 加熱加圧定着器

1 1 前露光ランプ

1 2 電位センサ

1 3 ドラム上光量検知手段

2 4 Y、2 4 C、2 4 M、2 4 B 偏心カム

3 0 原稿

3 1 原稿台ガラス

3 2 露光ランプ

3 3 レンズ

3 4 フルカラーセンサ

3 9 定着ローラ

4 0 加圧ローラ

4 1、4 4 芯金

4 2、4 5 R T Vシリコーンゴム層

4 3 ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 層

4 6、4 7 ハロゲンヒータ

4 8 a、4 8 b サーミスタ

4 9 a、4 9 b 制御装置

5 6 不織布ウェブ

5 5 押圧ローラ

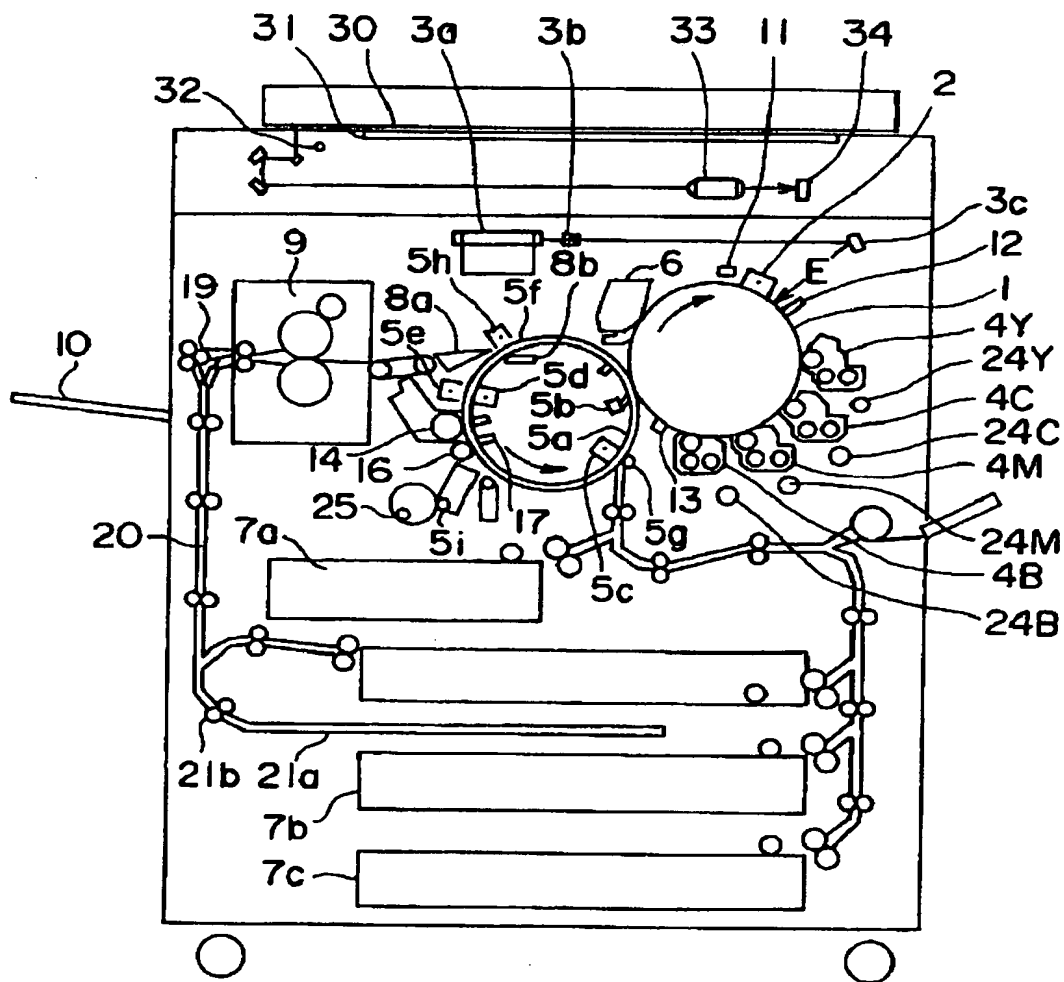
C クリーニング装置

E 光像

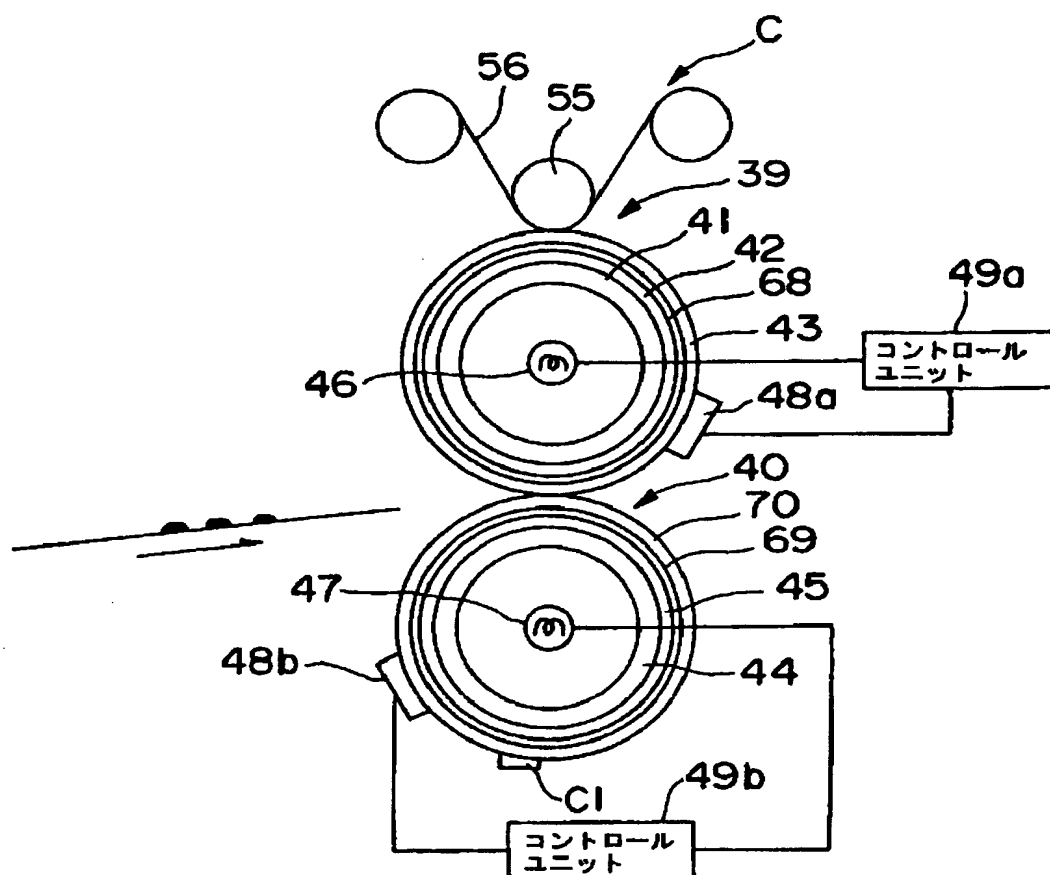
【書類名】

図面

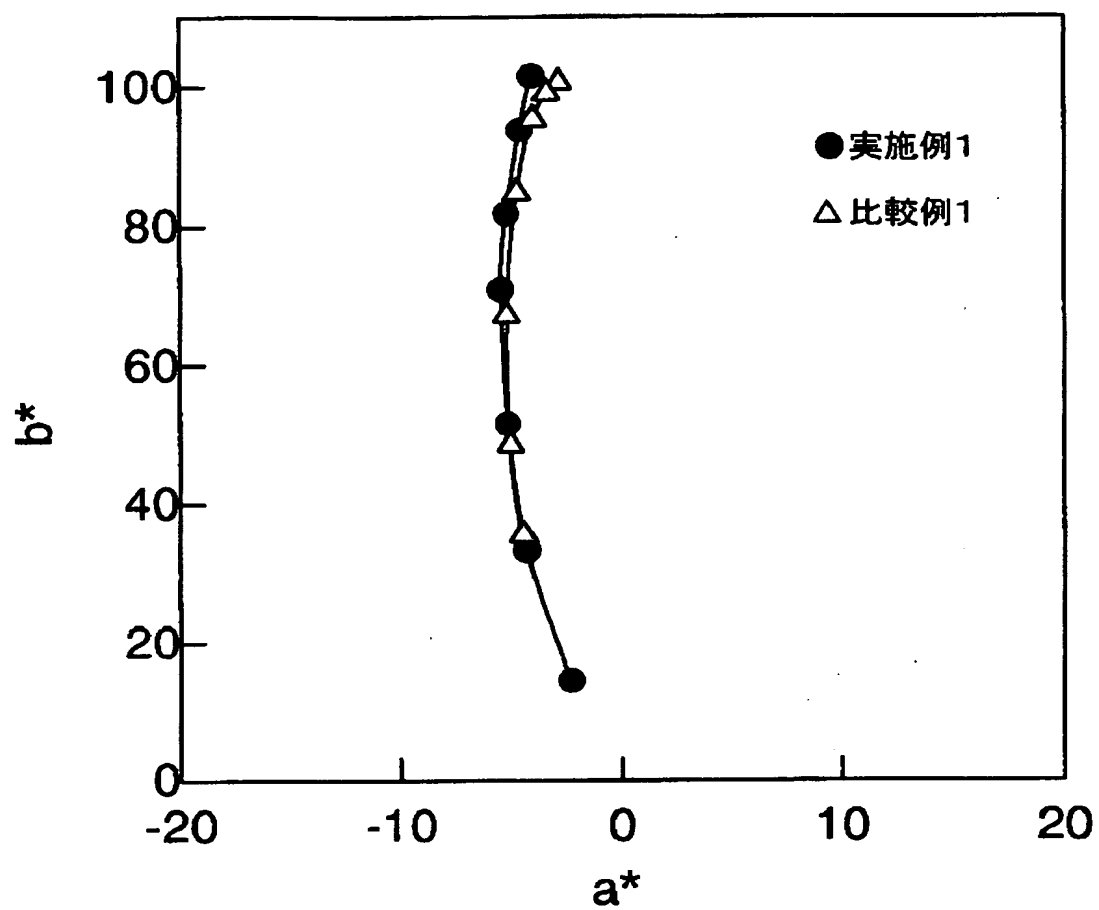
【図1】



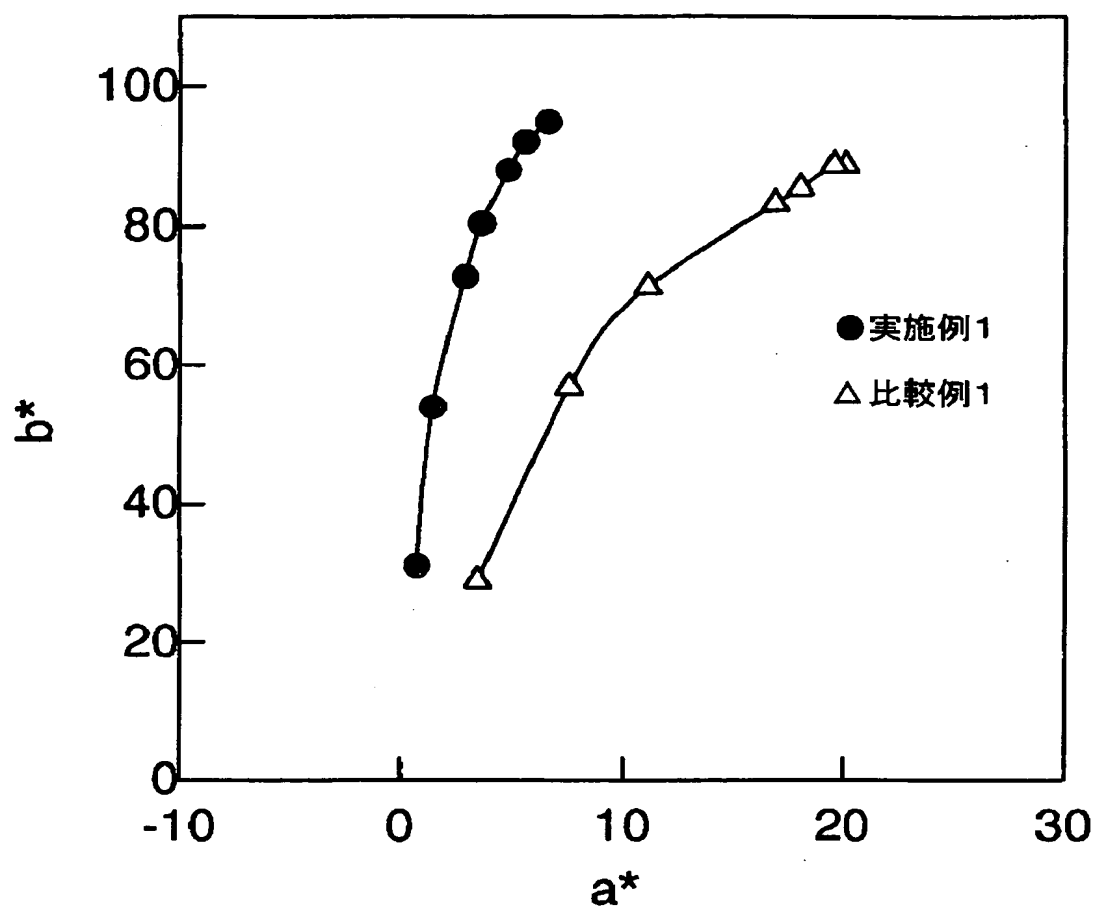
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

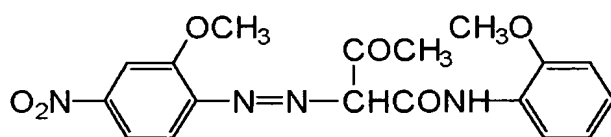
【要約】

【課題】 OHPでの透明性が良好であり、かつ色再現範囲が広いイエロートナー、このイエロートナーを用いる画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、ワックス及び下記式(1)で示されるモノアゾ系黄色顔料を少なくとも含有する静電荷像現像用のイエロートナーにおいて、トナーが結着樹脂としてポリエステルを全樹脂成分基準で10質量%以上含有し、トナーを用いて形成した画像の透過色度において、 b^* が+80である場合の a^* の値が-5乃至+12の範囲にあることを特徴とする。

【化1】

(式1)



【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 4 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社